

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

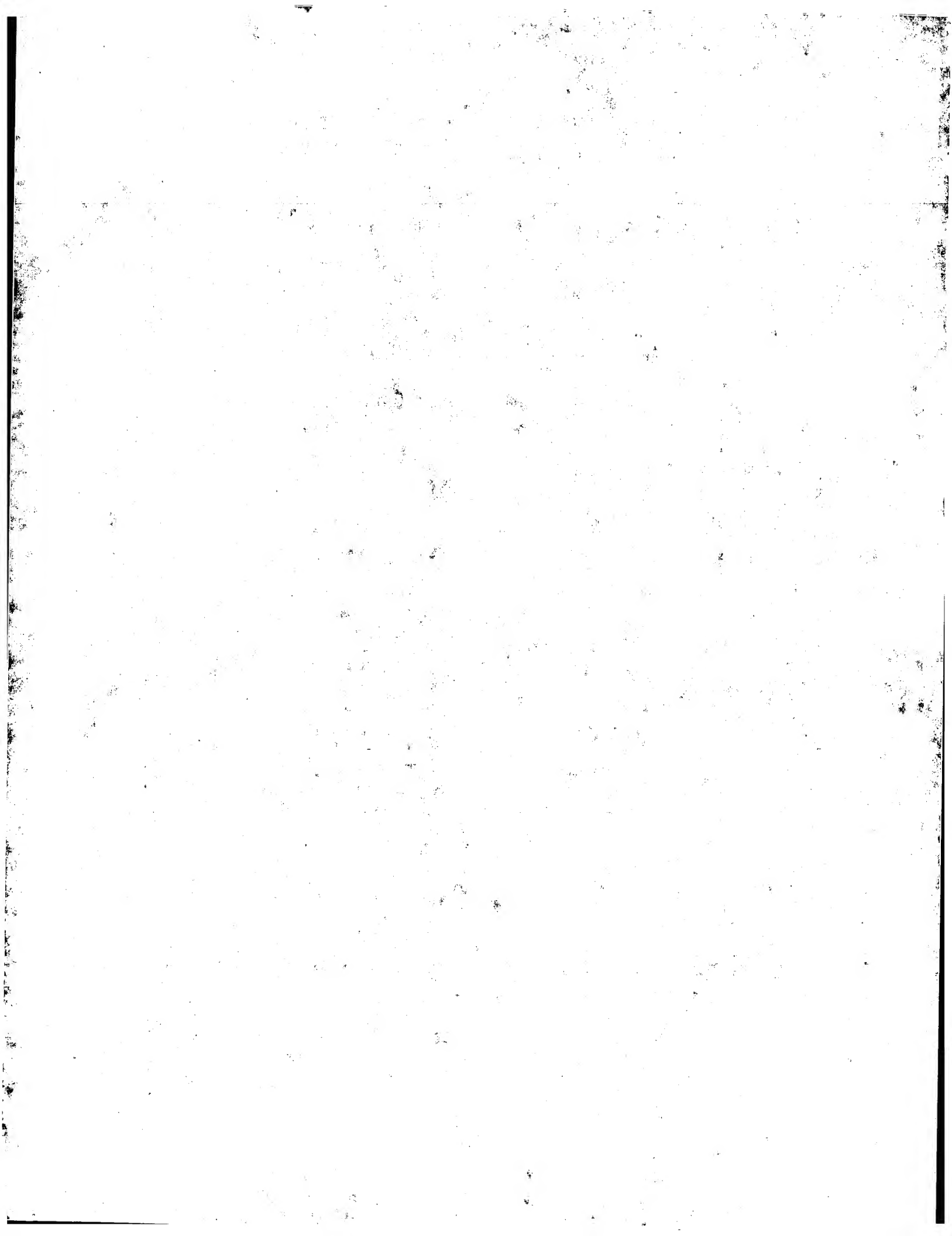
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-280087

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 2001-083020

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.2001

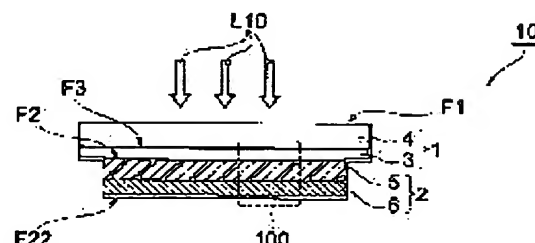
(72)Inventor : INABA TADASHI
HIGUCHI KAZUO
TSUKIGASE AZUSA
AZUMA HIROZUMI
MOTOHIRO TOMOMI
TOYODA TATSUO
NAKAJIMA JUNJI

(54) OPTICAL ELECTRODE AND DYE SENSITIZED SOLAR BATTERY PROVIDED WITH THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical electrode capable of sufficiently suppressing the generation of a leakage current and a dye sensitized solar battery having excellent energy conversion efficiency.

SOLUTION: This optical electrode 10 has a transparent electrode 1 and a semiconductor electrode composed of a first semiconductor layer 5 arranged on the transparent electrode and a second semiconductor layer 6 arranged on the first semiconductor layer. A semiconductor material constituting the first semiconductor layer and the second semiconductor layer is anatase-type TiO₂. The second semiconductor layer includes at least one kind of oxide particle selected from a group of Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, SrTiO₃, and Nb₂O₅, and the first semiconductor layer does not include oxide particle substantially.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

逆電流防止, 77層

(19) 日本特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-280087
(P2002-280087A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int. Cl.	識別記号	FI	チコード (参考)
H01M 14/00		H01M 14/00	P 5 F 0 5 1
H01L 31/04		H01L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

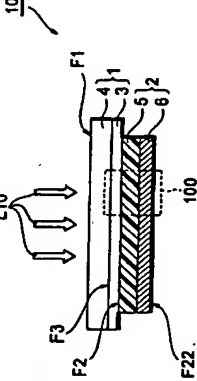
(21) 出願番号	特開2001-83020 (P2001-83020)
(22) 出願日	平成13年3月22日 (2001.3.22)
(71) 出願人	株式会社豊田中央研究所 愛知県豊田市長手町大字長瀬字奥道41番地1 (71) 出願人 000000011 アイシン精機株式会社 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 (72) 発明者 稲葉 忠明 愛知県豊田市長手町大字長瀬字奥道41番地1 (74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

(54) 発明の名称 光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 漏れ電流の発生を十分に抑制できる光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】 光電極10は透明電極1と、当該透明電極上に配置された第一の半導体層5と当該第一の半導体層5上に配置された第二の半導体層6とからなる半導体層とを有する。そして、第一の半導体層5及び第二の半導体層6を構成する半導体材料はアナタース型のTiO₂である。第二の半導体層6には、Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、SrTiO₃、Nb₂O₅からなる群から選択される少なくとも1種の酸化化合物が含有されており、第一の半導体層5には酸化化合物が実質的に含有されていないことを特徴とする。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、

前記半導体電極が前記透明電極に隣接して配置された第一の半導体層と当該第一の半導体層に隣接して配置された第二の半導体層とから構成されており、

前記第一の半導体層及び前記第二の半導体層を構成する半導体材料がアナタース型の酸化チタン(IV)であり、

前記第二の半導体層には、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ(V)からなる群から選択される少なくとも1種の酸化化合物が含有されており、かつ、

前記第一の半導体層には前記酸化化合物が実質的に含有されていないこと、を特徴とする光電極。

【請求項2】 前記半導体電極の全体の厚さが5〜30μmであることを特徴とする請求項1に記載の光電極。

【請求項3】 前記半導体電極の全体の厚さに対する前記第二の半導体層の厚さの割合が5〜50%であり、前記第二の半導体層における前記酸化化合物の含有率が1〜50質量%であることを特徴とする請求項2に記載の光電極。

【請求項4】 前記第二の半導体層が複数の層から構成されており、

前記半導体電極の全体の厚さに対する前記第二の半導体層の厚さの割合が5〜60%であり、かつ、

前記複数の層を構成する各層の前記酸化化合物の含有率が、前記第一の半導体層に最も近い位置に配置される層内部の層から前記第一の半導体層に最も近い位置に配置される最外部の層にかけて増加していること、を特徴とする請求項2に記載の光電極。

【請求項5】 前記最外部の層における前記酸化化合物の含有率が0.1〜1.0質量%であり、かつ、前記最外部の層における前記酸化化合物の含有率が5〜50質量%であることを特徴とする請求項4に記載の光電極。

【請求項6】 前記酸化化合物が球形粒子又は異方性粒子であり、かつ、前記酸化化合物の平均粒径が0.1〜600nmであることを特徴とする請求項1〜5の何れかに記載の光電極。

【請求項7】 受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、前記半導体電極と前記対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、

前記光電極が請求項1〜7の何れかに記載の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】
(0001)

【発明の属する技術分野】 本発明は、光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池に関する。

(0002)

【従来の技術】 近年、地球温暖化やエネルギー問題に対する関心の高まりとともに多様な太陽電池の開発が進められている。そして、その太陽電池の中でも、色素増感型太陽電池は使用される材料が安価であること、比較的シンプルなプロセスで製造できることからその実用性が期待されており、電池のエネルギー変換効率を向上させるための様々な検討が行われている。なお、色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率は、下記式(1)で表される。また、下記式(1)中、I₀は入射光強度[mW cm⁻²]、V_{oc}は開放電圧[V]、I_{sc}は短絡電流密度[mA cm⁻²]、F_pは曲率因子(Fill factor)を示す。

$$\eta = 100 \times \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times F_p}{I_0} \quad (1)$$

色素増感型太陽電池は、増感色素を含有する半導体電極と当該半導体電極上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導体電極と対極とが電解質を介して対向配置された構成を有している。そして、従来の、上記の半導体電極には、半導体材料として増感色素となるRu金属錯体を吸着させたアナタース型のTiO₂からなる多孔質粒子が使用されている。

(0003)

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の色素増感型太陽電池は、光電極を構成する半導体電極において、発光中の漏れ電流の発生を十分に防止できていなかった。大きな漏れ電流の発生は式(1)中の電池の開放電圧V_{oc}の大きな低下を招くので、漏れ電流の発生を十分に抑制できないれば、高いエネルギー変換効率を有する電池を構成することができなくなる。

【0004】 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、漏れ電流の発生を十分に抑制できる光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

(0005)

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、半導体電極を構成する半導体であるアナタース型の酸化チタン(TiO₂)の伝導帯よりも高い伝導帯を有する特定の酸化化合物粒子を半導体電極中に混入し、然る、酸化化合物粒子を半導体電極の電解質溶液に接触することにより、半導体電極の近傍の領域に含有させることにより、半導体電極の表面の光利用率及び導電性を十分に確保しつつ、漏れ電流の発生を効果的に抑制することができるとを見出し、本発明に到達した。

【0006】 すなわち、本発明は、受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有する半導体電極を構成して配置された第一の半導体層と当該第一の半導体層に隣接して配置された第二の半導体層とから構成されており、第一の半導体層及び第二の半導体層を構成する半

(3)

導体材料がアナタース型の酸化チタン(IV)であり、第二の半導体層には、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ(V)からなる群から選択される少なくとも1種の酸化チタン(IV)が含有されており、かつ、第一の半導体層には酸化チタン(IV)が実質的に含有されていないこと、を特徴とする光電極を提供する。

【0007】上記本発明の光電極は、半導体電極を構成する第二の半導体層中に、酸化チタンが上記の条件を満たすようにして含有されているので、半導体電極の導電性を十分に確保しつつ第二の半導体層の半導体材料であるアナタース型の酸化チタン(IV)と電解質溶液との接触界面の面積を減少させることができる。また、第二の半導体層と透明電極との間に酸化チタンが実質的に含有されていない第一の半導体層を配置した構成とすることにより、半導体電極に入射する入射光利用率を十分に確保することができ、そのため、本発明の光電極は、半導体電極の入射光利用率及び導電性を十分に確保しつつ、漏れ電流の発生を抑制することができ、優れた光電極効果を得ることができる。

【0008】ここで、本発明において、第二の半導体層に含有される酸化チタンである酸化アルミニウム (Al₂O₃)、二酸化ケイ素 (SiO₂)、酸化ジルコニウム (ZrO₂)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃)、酸化ニオブ(V) (Nb₂O₅) は、アナタース型の酸化チタン(IV) (TiO₂) よりも伝導帯が高い酸化チタンの粒子である。

【0009】また、本発明において、半導体電極の第一の層には、上記の酸化チタンが実質的に含有されていない。この「酸化チタンが実質的に含有されていない」状態とは、第一の「酸化チタン」は酸化チタンが全く含まれていない状態か、或いは酸化チタンを含まないとしてもその含有量が前述の入射光利用率と導電性を十分に確保しつつ、漏れ電流の発生を抑制する効果を得られない程度かである状態を示す。

【0010】更に、本発明の光電極においては、入射光利用率及び導電性を十分に確保する観点から、半導体電極の全体の厚さが5～30μmであることが好ましい。半導体電極の厚さが5μm未満となると、色素吸着層が少なく入射光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくなる。一方、半導体電極の厚さが30μmを超えると、電気抵抗が大きくなり半導体に入射されたキャリアの損失量が多くなるとともに、イオン拡散抵抗が増大して、I-及びI₃⁻の対価への拡散が阻害され、電池の出力特性が低下する傾向が大きくなる。なお、上記と同様の観点から、半導体電極2の厚さは5～15μmであることがより好ましく、8～13μmであることが更に好ましい。

【0011】また、本発明の光電極においては、半導体電極の全体の厚さが上記の条件を満たす場合には、半導

体電極の全体の厚さに対する第二の半導体層の厚さの割合が5～50%であり、第二の半導体層における酸化チタンの含有率が1～50質量%であることが好ましい。【0012】半導体電極の全体の厚さに対する第二の半導体層の厚さの割合が5%未満である、漏れ電流抑制効果が小さくなるおそれがある。また、第二の半導体層の厚さが50%を超えると、入射光利用率が減少するおそれがある。なお、上記と同様の観点から、半導体電極の全体の厚さに対する第二の半導体層の厚さの割合は20～30%であることがより好ましい。

【0013】また、第二の半導体層における酸化チタンの含有率が1質量%未満であると、漏れ電流抑制効果が小さくなるおそれがある。一方、第二の半導体層における酸化チタンの含有率が50質量%を超えると、入射光利用率が減少するおそれがある。なお、上記と同様の観点から、第二の半導体層における酸化チタンの含有率は10～30質量%であることがより好ましく、15～25質量%であることが更に好ましい。

【0014】また、本発明の光電極においては、半導体電極の全体の厚さが上記の条件を満たす場合には、上記のように第二の半導体層を単層のみで構成してもよいが、その他にも、第二の半導体層を複数の層から構成することも好ましい。

【0015】すなわち、本発明の光電極においては、半導体電極の全体の厚さが上記の条件を満たす場合には、第二の半導体層が複数の層から構成され、半導体電極の全体の厚さに対する第二の半導体層の厚さの割合が5～60%であり、かつ、複数の層を構成する各層の酸化チタンの含有率が、第一の半導体層に最も近い位置に配置される層内部の層から第一の半導体層に最も遠い位置に配置される層外部の層にかけて増加していることが好ましい。このように、最外部の層と最内部の層における酸化チタンの含有率に上記の条件に基づき傾斜を設けることにより、より確実に漏れ電流の発生を効果的に抑制することが可能となる。

【0016】ここで、本発明において、「複数の層を構成する各層の酸化チタンの含有率が、最内部の層から最外部の層にかけて増加している」状態とは、一端に位置する最外部の層の酸化チタンの含有率が他端に位置する層内部の層の酸化チタンの含有率よりも最終的に大きくなっており、複数の層を全体としてみた場合に各層の酸化チタンの含有率が最内部の層から最外部の層にかけて段階的に増加している状態を示す。

【0017】例えば、最内部の層から最外部の層にかけて酸化チタンの含有率が単層に増加している状態であってもよい。また、例えば、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士は酸化チタンの含有率が同じ値をとる状態であってもよい。更に、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の酸化チタンの含有率を比較

(4)

した場合、最内部の層の側に位置する層の含有率が最外部の層の層の側に位置する層の含有率よりも大きい場合がある。ただし、半導体電極の入射光利用率及び導電性を十分に確保する観点から、最内部の層から最外部の層にかけて酸化チタンの含有率が単層に増加している状態、又は、最内部の層と最外部の層との間に配置される層のうち、一部の隣り合う層同士の酸化チタンの含有率が同じ値をとる状態が好ましい。

【0018】更に、この場合、本発明の光電極においては、最内部の層における酸化チタンの含有率が0.1～10質量%であり、かつ、最外部の層における酸化チタンの含有率が5～50質量%であることが好ましい。ここで、最内部の層における酸化チタンの含有率が0.1質量%未満であると、漏れ電流抑制効果が小さくなるおそれがある。一方、最内部の層における酸化チタンの含有率が10質量%を超えると、入射光利用率が減少するおそれがある。また、最外部の層における酸化チタンの含有率が5質量%未満であると、漏れ電流抑制効果が小さくなるおそれがある。一方、最外部の層における酸化チタンの含有率が50質量%を超えると、入射光利用率が減少するおそれがある。

【0019】そして、上記と同様の観点から、最内部の層における酸化チタンの含有率は5～10質量%であることがより好ましい。また、最外部の層における酸化チタンの含有率は25～35質量%であることがより好ましい。

【0020】また、本発明の光電極においては、最内部の層における酸化チタンの含有率と最外部の層における酸化チタンの含有率との差は5質量%以上であることが好ましく、15～25質量%であることがより好ましい。ここで、上記の差の値が5質量%未満であると、漏れ電流抑制効果が低下するおそれがある。

【0021】更に、本発明の光電極においては、酸化チタンが球形粒子又は異方性粒子であり、かつ、酸化チタンの平均粒径が0.1～600nmであることが好ましい。これにより、漏れ電流を抑制しつつ、可視光の光散乱性と電解液の良好なイオン拡散性を確保できる。ここで、上記形状の酸化チタンの平均粒径が0.1nm未満であると、イオン拡散性が低下し、電池特性が低下するおそれがある。一方、上記形状の酸化チタンの平均粒径が600nmを超えると、漏れ電流の抑制及びイオン拡散性の確保はできなくなるおそれがある。また、酸化チタンの平均粒径は10～400nmであることがより好ましい。

【0022】また、本発明は、受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の受光面に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対価を有しており、半導体電極と対価とが電解質を介して対向配置された色素増

感型太陽電池であって、光電極が前述した本発明の光電極であることと特徴とする色素増感型太陽電池を提供する。このように、前述した本発明の光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】 以下、図面を参照しながら本発明の光電極及び色素増感型太陽電池の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0024】【第一実施形態】 図1は、本発明の光電極の第一実施形態を示す模式断面図である。また、図2は、図1に示した領域100の部分の拡大断面図である。更に、図3は、図1に示した光電極2を備えた色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【0025】図1に示す光電極10は、主として、受光面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極2の受光面F2上に隣接して配置された透明電極1とから構成されている。また、図3に示す色素増感型太陽電池20は、主として、図1に示した光電極10と、対価CEと、スベラーSにより光電極10と対価CEとの間に形成される間隙に充填された電解質Eとから構成されている。そして、半導体電極2は、受光面F2と反対側の基面F22において電解質Eと接触している。

【0026】この色素増感型太陽電池20は、透明電極1を透過して半導体電極2に照射される光L10によって半導体電極2内において電子を発生させる。そして、半導体電極2内において発生した電子は、透明電極1に集められて外部に取り出される。

【0027】透明電極1の構成は特に限定されるものではなく、通常の色素増感型太陽電池に搭載される透明電極を使用できる。例えば、図1及び図3の透明電極1は、ガラス基板等の透明基板4の半導体電極2の側に光を透過させるためのいわゆる透明導電膜3をコートした構成を有する。この透明導電膜3としては、液晶パネル等に用いられる透明電極を用いればよい。例えば、フッ素ドープSnO₂コートガラス、ITOコートガラス、ZnO:Alコートガラス等が挙げられる。また、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造とした金属電極をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよい。

【0028】透明基板4としては、液晶パネル等に用いられる透明基板を用いてよい。具体的には透明なガラス基板、ガラス基板表面を適当に荒らすことにより光の反射を防止したもの、よりガラス状の半透明のガラス基板など光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。なお、光を透過するものであれば材質はガラスでなくともよく、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体などでもよい。

(5)

7

【0029】図1及び図2に示すように、半導体電極2は、主として、前述の酸化物粒子P3を含む第二の半導体層6と、この第二の半導体層6と透明電極1との間に配置された第一の半導体層5とから構成されている。そして、前述のように、この色素増感型太陽電池10は第二の半導体層6を半導体電極2に備えることにより、当該半導体電極2内における濡れ電流の発生の効果的な抑制が図られている。

【0030】図2に示すように、第一の半導体層5には、金属酸化物粒子P3は実質的に含有されておらず、この第一の半導体層5は、主として半導体粒子P1とこの半導体粒子P1の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。また、第二の半導体層6は、主として、半導体粒子P1と、酸化物粒子P3と、これら半導体粒子P1及び酸化物粒子P3の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。

【0031】上記半導体粒子P1は特に限定されるものではなく、酸化物半導体、硫化物半導体等を使用することができ、酸化物半導体としては、例えば、TiO₂、ZnO、SnO₂、Nb₂O₅、In₂O₃、WO₃、ZrO₂、La₂O₃、Ta₂O₅、SrTiO₃、BaTiO₃等を用いることができる。硫化物半導体としては、例えば、CdS等を用いることができる。また、上記の半導体の他に、Si、GaAs等も用いることができる。

【0032】更に、増感色素の吸着量を増大させる観点から、半導体粒子P1の平均粒径（二次粒子）は、1～500nmであることが好ましく、10～100nmであることがより好ましい。

【0033】また、半導体電極2の第一の半導体層5及び第二の半導体層6に含有させる増感色素P2は特に限定されるものではなく、可視光領域および/または紫外光領域に吸収を持つ色素であればよい。この増感色素P2としては、金属錯体や有機色素等を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、クロロフィルまたはその誘導体、ヘミジ、ルテニウム、オスミウム、鉄及び理屈の錯体（例えばスズージンシアネート-ビス（2，2'-ビピリジル-4，4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II））等が挙げられる。有機色素としては、メタフルアリールフタロシアニン、シアニン系色素、メタフルアリール系色素、キヤンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

【0034】また、先に述べたように、半導体電極2の厚さは、6～30μmに限定されており、更に、中間層の第二の半導体層6の厚さの割合は半導体電極2の全体の厚さに対して5～50%となるように限定されている。また、この場合、第二の半導体層6の厚さの割合は、上記の条件を満たす場合には、第二の半導体層6に含有される酸化物粒子P3の含有率は1～50質量%に限定される。

8

される。【0035】また、対価CEは、特に限定されるものではなく、例えば、シリコン太陽電池、液晶パネル等に適用されている対価と同じものを用いてもよい。例えば、前述の透明電極1と同じ構成を有するものであってもよく、透明電極1と同様の透明導電膜3上にP1等の金属薄膜電極を形成し、金属薄膜電極を電解質Eの側に向けて配置させるものであってもよい。また、透明電極1の透明導電膜3に白金を少量付着させたものであってもよく、白金などの金属薄膜、炭素などの導電性膜などであってもよい。

【0036】更に、電解質Eの組成も光助起した半導体への電子注入を果した後の色素を還元するための酸化還元電位を含んでいれば特に限定されないが、I⁻/I₃⁻等の酸化還元電位を含むヨウ素系レドックス溶液が好ましく用いられる。具体的には、I⁻/I₃⁻系の電解質はヨウ素のアンモニウム塩あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を混合したものなどを用いることができる。その他、Br⁻/Br₃⁻系、キノソ/ハイドロキノ系などのレドックス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチルカーボネートなどの電気化学的に不活性な溶媒（およびこれらの混合溶媒）に溶かしたものも使用できる。【0037】また、スベラー-Sの構成材料は特に限定されるものではなく、例えば、シリカヒーズ等を用いることができる。

【0038】次に、図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20の製造方法の一例について説明する。

【0039】まず、透明電極1を製造する場合は、ガラス基板等の基板4上に先に述べたアッパーストP-SnO₂等の透明導電膜3をスプレコーティングする等の公知の方法を用いて形成することができ、

【0040】次に、透明電極1の透明導電膜3上に第一の半導体層5を形成する方法としては、例えば、以下の方法がある。すなわち、まず、酸化チタン等の半導体粒子P1を分散させた第一の半導体層5を形成するための分散液を調製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、または両者の混合溶媒など半導体粒子P1を分散できるものなら特に限定されない。また、分散液中には必要に応じて界面活性剤、粘着剤等を加えてもよい。次に、分散液を透明電極1の透明導電膜3上に塗布し、次いで乾燥させる。このときの塗布方法としてはバーコート法、印刷法などを用いることができる。そして、乾燥した後、空気中、不活性ガス域は真空中で加熱、焼成して半導体電極2の第一の半導体層5（多孔質半導体層）を形成する。このときの焼成温度は300～600℃が好ましい。焼成温度が300℃で未溶である半導体粒子P1間の空隙、基板への付着力が弱くなり十分な強度がでなくなる。焼成温度が600℃を超えると、酸化チタンのルチル化が進行し、増感作用が低下するおそれがある。

9

る。また、焼成温度が600℃を超えると半導体粒子P1の焼結が進み、半導体電極2の表面積が小さくなるおそれがある。

【0041】次に、第一の半導体層5上に第二の半導体層6を形成する場合には、例えば、上記の半導体層5を形成するための分散液に、酸化物粒子P3を更に添加させ組成を有する分散液を調製する以外に、上述した第一の半導体層5を形成する方法と同様にして第二の半導体層6を形成することができる。

【0042】次に、半導体電極2（半導体蒸着層）中に浸着法等の公知の方法により増感色素P2を含有させる。増感色素P2は、少なくとも、半導体電極2の表面F22に付着（化学吸着、物理吸着または増感など）されればよい。この付着方法は、例えば色素を含む溶液中に半導体電極2の表面F22を浸漬するなどの方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し溶媒を蒸発させて増感色素の吸着、堆積を促進することができる。

【0043】なお、半導体電極2内に含まれる光電変換反応を阻害する不純物を除去する表面酸化処理を、第一の半導体層5の形成時、或いは第一の半導体層5上に第二の半導体層6を形成した時などに公知の方法により適宜施してもよい。また、透明電極1の透明導電膜3上に半導体電極2を形成する他の方法としては、以下の方法がある。すなわち、透明電極1の透明導電膜3上にTiO₂等の半導体層を蒸着させる方法を用いてもよい。透明導電膜3上に半導体層を蒸着させる方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタ蒸着、クラスターオンビーム蒸着等の物理蒸着法を用いてもよく、酸素等の反応性ガス中で金属等を蒸着させ、反応生成物を透明導電膜3上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。更に、反応ガスの流れを制御する等してCVD等の化学蒸着法を用いることもできる。

【0044】このようにして光電極10を製作した後、は、公知の方法により対価CEを製作し、これと光電極10と、スベラー-Sを図1に示すように組み上げて、内部に電解質Eを充填し、色素増感型太陽電池20を完成させる。

【0045】【第二実施形態】以下、図4を参照しながら本発明の光電極の第二実施形態について説明する。なお、上述した第一実施形態に同じで説明した要素と同一の要素については同一の符号を付し、重複する説明は省略する。図3は、本発明の光電極の第二実施形態を示す模式断面図である。

【0046】図4に示す光電極11は、第二の半導体層6が、透明電極1に最も近い位置に配置される最内層の層61と、透明電極1に最も近い位置に配置される最外層の層62とからなる2層の構成を有していること以外は、図1に示す光電極10と同様の構成を有している。【0047】ここで、先に述べたように、この光電極11

(6)

10

1第二の半導体層6は複数の層から構成されているので、最内層の層61における酸化物粒子P3の含有率は0.1～10質量%以下となるように調節されており、最外層の層62における半導体粒子の含有率は6～50質量%となるように調節されている。そして、この光電極11を備えた色素増感型太陽電池（図示せず）は、当該光電極11以外に図1に示した色素増感型太陽電池10と同様の構成を有する。

【0048】以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0049】例えば、上記の実施形態においては、中間層或いは二層の構造を有する第二の半導体層を備えた光電極及びこれを備える色素増感型太陽電池について説明したが、本発明の光電極及び色素増感型太陽電池はこれに限定されるものではない。例えば、本発明の光電極は、図5に示す光電極12のように、三層以上の第二の半導体層6から構成された半導体電極2を備える構成を有している。そして、この場合、第二の半導体層6の各層は、各々の酸化物粒子P3の含有率が、好ましくは最内層の層から最外層の層にかけて増加するように調節される。すなわち、例えば、図5に示す光電極13の第二の半導体層6は、最内層の層61と最外層の層62と、最内層の層61と最外層の層62との間に配置される内部層63とから構成されているが、内部層63の含有される酸化物粒子の含有率は、好ましくは、最内層の層61よりもそれより大きく、かつ、最外層の層62のそれよりも低くなるように調節されている。

【0050】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の光電極及び色素増感型太陽電池について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0051】（実施例1）以下に示す半導体層により、図1に示した光電極12と同様の構成を有する光電極を製作し、更に、この光電極を用いて、図3に示す色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する20×5mmのスケールの色素増感型太陽電池を製作した。

【0052】まず、TiO₂粒子（アナターゼ、日本アエロジル社製、平均粒径：25nm）とを酸性溶媒に入れた状態で攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、このチタニアスラリーに増粘剤を加え、泡立て機を用いて第一の半導体層5形成用のペースト（TiO₂粒子の含有率：30質量%、以下、ペースト1とする）を調製した。

【0053】次に、上記ペースト1に、酸化アルミニウム（Al₂O₃）粒子（シーアール化成社製、平均粒径：30nm）を混合し、第二の半導体層6（TiO₂とAl₂O₃との質量比：TiO₂:Al₂O₃=8:2）形成用のペースト（以下、ペースト2とする）を調製した。

(7)

11

【0054】一方、ガラス基板（透明導電性ガラス）は、フッ素ドープされた SnO_2 導電膜を有する透明導電性ガラス（日本板硝子社製）を用いた。そして、この SnO_2 導電膜上に、上述のペースト1をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、大気中、 450°C の条件のもとで焼成した。更に、上記ペースト1及びペースト2を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、 SnO_2 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ 、第一の半導体層5の厚： $1.1\mu\text{m}$ 、第二の半導体層6の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

【0055】その後、半導体電極の表面に色素を以下の感色色素を含有しない光電極を作製した。
【0056】次に、対極として上記の光電極と同様の形状と大きさを有するPが蒸着された透明導電性ガラス電極、電解質Eとして、ヨウ素、ヨウ化リチウム、アンモニウム塩を含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデューボン社製のスベラーS（商品名：「サーリン」）を準備し、図3に示すように、光電極1と対極CEとスベラーSを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して色素増感型太陽電池を完成させた。

【0057】（実施例2）半導体電極の製造を以下のように行なったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0058】まず、実施例1で調製したペースト1を半導体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1で調製したペースト11に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）粒子（シーアイ化成社製、平均粒径： 30nm ）を混合し、第二の半導体層6（ TiO_2 と Al_2O_3 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=5:5$ ）形成用のペースト（以下、ペースト3とする）を調製した。

【0059】そして、前述のペースト2のかわりにペースト3を使用し、実施例1と同様の手順により、 SnO_2 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ 、第一の半導体層5の厚： $1.1\mu\text{m}$ 、第二の半導体層6の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

12

の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

【0060】（実施例3）半導体電極の製造を以下のように行なったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0061】まず、実施例1で調製したペースト1を半導体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1で調製したペースト11に、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）粒子（シーアイ化成社製、平均粒径： 1.5nm ）を混合し、第二の半導体層6（ TiO_2 と SiO_2 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=8:2$ ）形成用のペースト（以下、ペースト4とする）を調製した。

【0062】そして、前述のペースト2のかわりにペースト4を使用し、実施例1と同様の手順により、 SnO_2 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ 、第一の半導体層5の厚： $1.1\mu\text{m}$ 、第二の半導体層6の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

【0063】（実施例4）半導体電極の製造を以下のように行なったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0064】まず、実施例1で調製したペースト1を半導体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1で調製したペースト11に、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）粒子（日本アエロジル社製、平均粒径： 50nm ）を混合し、第二の半導体層6（ TiO_2 と ZrO_2 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2=8:2$ ）形成用のペースト（以下、ペースト5とする）を調製した。

【0065】そして、前述のペースト2のかわりにペースト5を使用し、実施例1と同様の手順により、 SnO_2 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ 、第一の半導体層5の厚： $1.1\mu\text{m}$ 、第二の半導体層6の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

【0066】（実施例5）半導体電極の製造を以下のように行なったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0067】まず、実施例1で調製したペースト1を半導体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1で調製したペースト11に、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）粒子（Johnson Matthey社製、平均粒径： 60nm ）を混合し、第二の半導体層6（ TiO_2 と SrTiO_3 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{SrTiO}_3=9:1$ ）形成用のペースト（以下、ペースト6とする）を調製した。

(8)

13

TiO_2 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{SrTiO}_3=9:1$ ）形成用のペースト（以下、ペースト6とする）を調製した。

【0068】そして、前述のペースト2のかわりにペースト6を使用し、実施例1と同様の手順により、 SnO_2 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ 、第一の半導体層5の厚： $1.1\mu\text{m}$ 、第二の半導体層6の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

【0069】（実施例6）半導体電極の製造を以下のように行なったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0070】まず、実施例1で調製したペースト1を半導体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1で調製したペースト11に、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）粒子（平均粒径： 300nm ）を混合し、第二の半導体層6（ TiO_2 と Nb_2O_5 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5=9:1$ ）形成用のペースト（以下、ペースト7とする）を調製した。なお、 Nb_2O_5 粒子はアルコキッド（ $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、Wako社製、商品名：「ニオブエトキシッド」）を加水分解することにより得た。

【0071】そして、前述のペースト2のかわりにペースト7を使用し、実施例1と同様の手順により、 SnO_2 導電膜上に図1に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ 、第一の半導体層5の厚： $1.1\mu\text{m}$ 、第二の半導体層6の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

【0072】（実施例7）半導体電極の製造を以下のように行なったこと以外は、実施例1と同様の手順により、図4に示した光電極11と同様の構成を有する光電極と、この光電極を備えていること以外は図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する色素増感型太陽電池を作製した。

【0073】まず、実施例1で調製したペースト1を半導体層形成用ペーストとして使用した。また、実施例1で調製したペースト11に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）粒子（シーアイ化成社製、平均粒径： 30nm ）を混合し、第二の半導体層6（ TiO_2 と Al_2O_3 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=9:1$ ）形成用のペースト（以下、ペースト8とする）を調製した。

【0074】更に、実施例1で調製したペースト11に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）粒子（シーアイ化成社製、平均粒径： 30nm ）を混合し、第二の半導体層6（ TiO_2 と Al_2O_3 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=9:1$ ）形成用のペースト（以下、ペースト8とする）を調製した。

【0075】そして、前述のペースト2のかわりにペースト8及びペースト9を使用し、実施例1と同様の手順により、 SnO_2 導電膜上に図4に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ 、第一の半導体層5の厚： $1.1\mu\text{m}$ 、第二の半導体層6の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

【0076】（比較例1）実施例1に用いたペースト1のみを用いて第一の半導体層5のみからなる半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ ）を作製し、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0077】（電池特性試験）電池特性試験を行ない、実施例1～実施例7、比較例1の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 η を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレータ（ワコム社製、WXS-85-H）を用い、AMフィルターを通してキセノンランプから $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の疑似太陽光を照射することにより行った。I-V特性を用いて電流-電圧特性を測定し、短絡電流（ $I_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）開放電圧（ V_{oc}/V ）、短絡電流（ $I_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）、曲線因子（ FF ）及びエネルギー変換効率（ $\eta/\%$ ）を求めた。

実施例1～実施例7、比較例1の各色増感型太陽電池に備えられている光電極の構成を表1に示し、電池特性試験の結果を表2に示す。

【表1】

【表2】

14

20g）粒子（シーアイ化成社製、平均粒径： 30nm ）を混合し、第二の半導体層6の内部の層61（ TiO_2 と Al_2O_3 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=9:1$ ）形成用のペースト（以下、ペースト8とする）を調製した。

【0074】更に、実施例1で調製したペースト11に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）粒子（シーアイ化成社製、平均粒径： 30nm ）を混合し、第二の半導体層6の最外部の層62（ TiO_2 と Al_2O_3 との質量比： $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=7:3$ ）形成用のペースト（以下、ペースト9とする）を調製した。

【0075】そして、前述のペースト2のかわりにペースト8及びペースト9を使用し、実施例1と同様の手順により、 SnO_2 導電膜上に図4に示す半導体電極2と同様の構成の半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ 、第一の半導体層5の厚： $8\mu\text{m}$ 、第二の半導体層6の最外部の層62の厚： $4\mu\text{m}$ ）を形成し、増感色素を含有しない光電極を作製した。

【0076】（比較例1）実施例1に用いたペースト1のみを用いて第一の半導体層5のみからなる半導体電極（受光面の面積： 1cm^2 、厚： $1.5\mu\text{m}$ ）を作製し、実施例1と同様の手順により光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0077】（電池特性試験）電池特性試験を行ない、実施例1～実施例7、比較例1の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 η を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレータ（ワコム社製、WXS-85-H）を用い、AMフィルターを通してキセノンランプから $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の疑似太陽光を照射することにより行った。I-V特性を用いて電流-電圧特性を測定し、短絡電流（ $I_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）開放電圧（ V_{oc}/V ）、短絡電流（ $I_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）、曲線因子（ FF ）及びエネルギー変換効率（ $\eta/\%$ ）を求めた。

実施例1～実施例7、比較例1の各色増感型太陽電池に備えられている光電極の構成を表1に示し、電池特性試験の結果を表2に示す。

【表1】

【表2】

THIS PAGE BLANK (USPTO)